

PAT-NO: JP404190560A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04190560 A

TITLE: POSITIVE POLE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: July 8, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUCHINO, SEIJI
SENZAKI, HIROHISA
SHINKAWA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI MINING & SMELTING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP02318065

APPL-DATE: November 26, 1990

INT-CL (IPC): H01M004/58, H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain positive pole active material for a lithium secondary battery with improved high temperature storage property by using a specified lithium- cobalt oxide.

CONSTITUTION: A negative pole 1, a positive pole 2, a separator 3 (electrolyte), a seal material 4, a terminal 5, a positive pole side case 6, and a negative pole side case 7 are provided. The constitution of active material for the positive pole 2 for a secondary battery is set to be a lithium-cobalt oxide expressed by an expression I. In the expression; (x) expresses 0-2, (y) expresses 0.001-0.4, and M expresses an element or a group of elements including at least Nb or Ta. The high temperature storage property of the lithium secondary battery can thus be improved.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-190560

⑬ Int. Cl. 5

H 01 M 4/58
10/40

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月8日

Z 8222-4K
8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 リチウム二次電池用正極活物質

⑯ 特願 平2-318065

⑰ 出願 平2(1990)11月26日

⑱ 発明者 渕野 誠治 広島県竹原市竹原町652-15

⑲ 発明者 千崎 博久 広島県竹原市竹原町652-15

⑳ 発明者 新川 弘 広島県竹原市竹原町678-7

㉑ 出願人 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

㉒ 代理人 弁理士 光石 英俊 外1名

明細書

どの硫化物系などが提案されており、すでに一部実用化がなされている。

しかし、これらの硫化物系の正極活物質を用いる場合、電池電圧が3V以下でエネルギー密度の高い電池を得る観点からは、電池電圧が低いという問題がある。そこで、よりエネルギー密度が高いリチウム二次電池を得るために、 LiCoO_2 を正極活物質として用いることが検討されている。

<発明が解決しようとする課題>

ところで、前述した正極活物質として LiCoO_2 を用いる場合、硫化物系の活物質の場合に比べて電池電圧は約3.9~4.5Vと高く、高エネルギー密度は期待できる。しかしながら充電によって Li が LiCoO_2 から放出されると、 Co はその一部が CoO_2 の形態となり、この4価の Co の不安定さにより、高温保存後の容量劣化が著しくなるという問題がある。

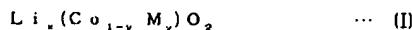
このため従来においては、 Fe を固溶させ

1. 発明の名称

リチウム二次電池用正極活物質

2. 特許請求の範囲

下記式(I)で示されるリチウムコバルト酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。



(但し、上記式(I)中、 x は 0 ~ 2, y は 0.001 ~ 0.4 及び M は少なくとも Nb 又は Ta を含む元素若しくは元素群をそれぞれ表わす。)

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はリチウム二次電池用正極活物質に関するもので、特に、二次電池の高温保存特性の飛躍的な改善を図るようにしたものである。

<従来の技術>

従来、リチウム二次電池用の正極活物質としては、二硫化チタン、ニ硫化モリブデンな

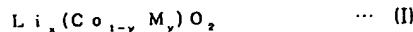
た $\text{Li}_x(\text{CoFe})\text{O}_2$ を用いて高温保存後の容量劣化を防止するような提案がなされている（特開昭 63-211564 号公報参照。）

しかしながら、上記 $\text{Li}_x(\text{CoFe})\text{O}_2$ を用いた場合でも、高温放電後の容量が未だ小さく、更なるリチウム二次電池の高温保存特性の向上が要望されている。

本発明は以上述べた事情に鑑み、高温保存特性の飛躍的な改善を図ったリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

前記目的を達成する本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質の構成は、下記式(I)で示されるリチウムコバルト酸化物であることを特徴とする。



(但し、上記式(I)中、 x は 0 ~ 2, y は 0.001 ~ 0.4 及び M は少なくとも Nb 又は Ta を含む元素若しくは元素群をそれぞれ表わす。)

- 3 -

上記添加物 M (Nb 又は Ta) は上述した範囲内において、充電において層状構造から Li が抜けた後の不安定な CoO_2 を安定化させる働きを持つと共に、且つ 0° 同志の静電気的な反癒をも低下させる働きを持つものと考えられ、高温保存での結晶構造の変化を抑えるものと考えられる。

尚、式(I)中 x の値を 0 ~ 2 にするのは充放電により Li をこの範囲で自由に可変出来、いずれの値のものでも使用可能であるからである。

また、更に添加物として M の Nb, Ta に付随する Y, Ce 等を添加して、例えば $\text{Li}_x(\text{CoNbY})\text{O}_2$ のようにした場合にも同様の効果を有しており高性能なリチウム二次電池の提供が可能である。

上述したように、リチウム二次電池の正極用活物質として、Nb 又は Ta を添加したりチウムコバルト酸化物 ($\text{Li}_x(\text{Co}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_2$) を用いることにより、高温保存における容量

以下、本発明の内容を説明する。

ここで、本発明で下記式(I)で示されるリチウムコバルト酸化物とは、リチウムの炭酸塩とコバルトの炭酸塩及び添加物 M (Nb 又は Ta) を混合し、熱処理するか、又は添加物 M (Nb 又は Ta) をコバルトと混式製造において、あらかじめ混合炭酸塩として添加し、後にリチウムの炭酸塩と混合し、熱処理することによって容易に合成してなるものである。

ここで、上記添加物 M としては Nb 又は Ta が挙げられ、金属性粉、酸化物又は炭酸塩のいずれのものを用いてもよい。

また、本発明において、式(I)中の上記添加物 M の添加量 y の値は 0.001 ~ 0.4 とするのが好ましい。これは y の値が 0.001 未満であると添加物の添加効果が発現されず高温保存での容量劣化の抑制が不十分となり好ましくなく、一方 y の値が 0.4 を超える場合は、添加物 M の添加により電気容量が小さくなり好ましくないからである。

- 4 -

劣化を抑制することができるものであり、その工業的価値は極めて大である。

<実施例>

以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて詳細に説明する。

(実施例 1 ~ 3)

下記第 1 表に示す配合の $\text{Li}_x(\text{Co}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_2$ を各々合成した。

先ず、 Li_2CO_3 と $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と Nb_2O_6 を所定の量加え、充分に混合した後、加圧成形し、空気中 ($\text{N}_2/\text{O}_2 = 80/20$)、900°C で 12 時間加熱し反応させ、リチウムコバルト酸化物を得た。

上記得られたリチウムコバルト酸化物を正極活物質として用い、これに電子伝導助剤として黒鉛を 6 重量(%)の割合で加え、結合剤としてポリテトラフルオロエチレンを 4 重量(%)の割合で加えたものを混合した後、4 t/cm² で加圧成形し、直徑 15 mm, 厚さ約 0.7 mm の円板状の成形体を作製した。

- 5 -

第1図にこの正極を用いた電池（テストセル）を示す。同図中、1は負極、2は正極、3はセパレータ（電解液）、4はシール材、5は端子、6は正極側ケース、7は負極側ケースを各々図示する。尚、上記負極1としてはLi-Al合金テープ（Al：重量1.5(%)）を直径1.5mmに打ち抜いたものを使用した。セパレータ3はポリプロピレン不織布からなり、電解液としてプロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンとの容量比1:1の混合溶媒にLiBF₄を1mol/l溶解してなるもの（非水電解液）を用いた。

(実施例4～6)

下記第1表に示す配合のLi_x(Co_{1-y}Ta_y)O₂を各々合成し、前述したのと同様にしてリチウム二次電池を作製した。

(実施例7, 8)

リチウムコバルト酸化物として、Li_x(Co_{1-y}M_y)O₂にそれぞれY及びCeを添加し、Li(Co_{0.9}Nb_{0.05}Y_{0.05})O₂及びLi(Co_{0.9}Ta_{0.05}Ce_{0.05})O₂を得

た後、同様にしてリチウム二次電池を作製した。

(比較例1及び2)

従来技術に係るLiCoO₂及びLi(Co_{0.9}Fe_{0.1})O₂を正極活性物質として用い、実施例と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

第1表に各電池の保存前と保存後の充放電容量の値を示した。

この充放電は、充電電流、放電電流とも正極の単位断面積当たり、1.0mA/cm²で+3.0～+4.3Vの電圧範囲で行った。

先ず充放電サイクルを行い、5サイクル目の充電容量値を第1表中、保存前の充放電容量値として示し、次に電池を60℃で7日間保存した後、充放電サイクルを行い、3サイクル目の充放電容量値を第1表中保存後の充放電容量値として示した。

- 7 -

- 8 -

第1表

電池	正極材形態	保存前の充放電容量(Wh/kg)	60℃、7日保存後の充放電容量(Wh/kg)
実施例1	Li(Co _{0.9} Nb _{0.05})O ₂	460	285
② 2	Li(Co _{0.9} Nb _{0.1})O ₂	457	294
③ 3	Li(Co _{0.7} Nb _{0.3})O ₂	452	281
④ 4	Li(Co _{0.95} Ta _{0.05})O ₂	461	264
⑤ 5	Li(Co _{0.9} Ta _{0.1})O ₂	455	283
⑥ 6	Li(Co _{0.7} Ta _{0.3})O ₂	446	246
⑦ 7	Li(Co _{0.9} Nb _{0.05} Y _{0.05})O ₂	455	285
⑧ 8	Li(Co _{0.9} Ta _{0.05} Ce _{0.05})O ₂	460	265
比較例1	LiCoO ₂	461	0
② 2	Li(Co _{0.9} Fe _{0.1})O ₂	458	80

以上の結果より、Nb、Taの添加により、高温保存特性が大幅に向かっていることが判明した。また、Y、Ce等の不純物が添加されていても同様の効果を有している。

<発明の効果>

以上、実施例と共に述べたように本発明によればリチウムコバルト酸化物としてNb、Taを添加してなるのでリチウム二次電池の高温保存特性を飛躍的に改善することができ、二次電池の用途拡大を図るという効果を奏する。

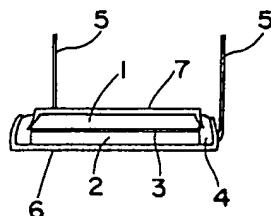
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本実施例に係るリチウム二次電池の概略図である。

図面中、

- 1は負極、
- 2は正極、
- 3はセパレータ（電解液）、
- 4はシール材、
- 5は端子、
- 6は正極側ケース、
- 7は負極側ケースである。

第 | 図



- 1 : 負極
- 2 : 正極
- 3 : セバレータ, 電解液
- 4 : シール材
- 5 : 端子
- 6 : 正極側ケース
- 7 : 負極側ケース